

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-34731

⑤ Int.Cl.⁴B 32 B 15/08
9/00
F 28 F 1/32

識別記号

府内整理番号

G-2121-4F
A-2121-4F
G-7380-3L

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 热交換媒体材及びその製造法

② 特願 昭62-190209

② 出願 昭62(1987)7月31日

⑦ 発明者 岩間哲治 静岡県裾野市稻荷82の1

⑦ 出願人 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号

⑦ 代理人 弁理士 宇高克己

明細書

1. 発明の名稱

熱交換媒体材及びその製造法

2. 特許請求の範囲

① ケイ素換算で約0.01～0.04g/m²のケイ素化合物及びリン換算で約0.005～0.03g/m²のリン系化合物を介在させた約0.4～0.6g/m²厚の水和酸化皮膜が表面に設けられたアルミニウム又はアルミニウム合金材の表面に、約0.1～0.8g/m²厚の親水性樹脂塗膜を設けてなることを特徴とする熱交換媒体材。

② アルミニウム又はアルミニウム合金の冷間圧延材を中性若しくは塩基性水溶液で処理して表面に約0.4～0.6g/m²厚の水和酸化皮膜を形成する水和酸化皮膜形成工程と、この水和酸化皮膜形成工程で形成された水和酸化皮膜をケイ酸塩含有溶液で処理して水和酸化皮膜表面にケイ素換算で約0.01～0.04g/m²のケイ素化合物を介在させるケイ酸塩含有溶液処理工程と、前記水和酸化皮膜形成工程で形成された水和酸化皮膜をリン系化合物含

有溶液で処理して水和酸化皮膜表面にリン換算で約0.005～0.03g/m²のリン系化合物を介在させるリン系化合物含有溶液処理工程と、前記水和酸化皮膜形成工程を経た後にこれを調質焼純する焼純工程と、この焼純工程後において親水性樹脂塗料を塗布し、焼付乾燥後の厚みが約0.1～0.8g/m²となる塗膜を表面に設ける塗膜形成工程と、この塗膜形成工程後これに所定の成形加工を施す成形加工工程とを有することを特徴とする熱交換媒体材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば自動車の熱交換器や家電用冷熱機器に使用されるアルミニウム又はアルミニウム合金製のフィンといったような熱交換媒体材及びその製造法に関するものである。

【従来技術とその問題点】

アルミニウム又はアルミニウム合金(以下単にアルミニウム合金という)製の熱交換媒体材は、通常、表面に有機質、無機質、又はこれらの複合

系の水漏れ性の良い皮膜が形成されている。そして、この熱交換媒体用フィン材はプレス成形されてフィンに形成される。その後プレス加工工程でフィン表面等に付着したプレス油等の潤滑油を、有機溶剤もしくは中性又は弱アルカリ性洗剤水溶液で脱脂するといった工程を経て熱交換器に組み込まれている。

このような熱交換器においては、近年、熱交換効率の向上及び小型化の為に、熱交換器のフィンピッチは縮小する傾向にあり、このような場合エバボレータにおいては、大気中の水分のフィンへの凝結によって、通風抵抗や乾湿比の増大、騒音の発生、凝結水の室内への吹き出し等が生じ、又、冬期においては室外における除霜エネルギーの増大が生ずる為、フィン表面の水漏れ性及び耐油汚染性の良いことが極めて重要となってきた。

そこで、本発明者は、既にこれらの問題点を解決する方法として種々の技術(例えば、特公昭60-1558号公報)を提案している。

すなわち、アルミニウム合金薄板(通常0.05~

0.2mmの板厚のもの)表面を次亜塩素酸ナトリウム等により処理して該表面に水和酸化皮膜を形成した後で、例えばアルカリケイ酸塩(水ガラス)等による浸漬処理によって該皮膜上にケイ素化合物を介在させることにより、成形性、水漏れ性、耐食性等の優れた熱交換媒体材が工業的に大量生産されている。

しかしながら、これらの熱交換媒体材でも、実際に熱交換器として組み立てられて使用に供されてみると、問題がない訳ではなく、例えばそれらの問題の一つとして、熱交換器使用雰囲気中の汚染物質等が吸着しやすい状態のところでは、いわゆる「セメント臭」、「カビ臭」等という様に表現されている極めて微弱な異臭を生ずるといった問題及び厳しい腐食環境におけるフィンの耐孔食性の劣化といった問題が指摘されている。

【発明の開示】

本発明者は、前記の問題点に対する研究を鋭意押し進めていった結果、ケイ素換算で約0.01~0.04g/m²のケイ素化合物及びリン換算で約0.005

~0.03g/m²のリン系化合物を介在させた約0.4~0.6g/m²厚の水和酸化皮膜が表面に設けられたアルミニウム合金材の表面に、約0.1~0.8g/m²厚の親水性樹脂塗膜を設けてなる熱交換媒体材は、いわゆる「カビ臭」といった異臭はなく、かつ、水漏れ性及び水漏れの耐久性(持続性)が優れており、さらには耐白銹性及び耐孔食性に優れており、しかもプレス加工性にも優れていることを見出し、本発明を完成したのである。

尚、アルミニウム合金表面に形成される水和酸化皮膜は、中性又は塙基性の水溶液で処理することによって形成されるものが望ましく、例えば沸騰純水中に浸漬することによって形成されるベーマイト系皮膜、トリエタノールアミン、アンモニア又は苛性ソーダ等各種の塙基性物質によって例えばpH9~12に調整した純水系溶液で処理したベーマイト系皮膜等が挙げられる。

又、上記のような水和酸化皮膜形成の為の溶液中に、例えば次亜ハロゲン酸塩、亞ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、ペルオクソホウ酸塩等の酸化剤が

添加されると、プレス加工性が一層向上したもののが得られる。

そして、極めて大事なことは、この水和酸化皮膜の厚さを約0.4~0.6g/m²のものにしておくことである。

すなわち、水和酸化皮膜の厚みが薄すぎると、水和酸化皮膜及びこの水和酸化皮膜上に設けられた塗膜の密着性が弱くなり、例えばフィンへのプレス加工後に塗膜が剥離しやすくなり、実用上用いられないものであり、逆に、水和酸化皮膜の厚みが厚くなりすぎると、フィンへのプレス加工後に水和酸化皮膜表面にクラックが認められるようになったり、又、水和酸化皮膜表面に設けられた塗膜が剥離しやすくなり、耐食性が低下するに至り、しかも「カビ臭」が感じられるようになったからである。

又、上記したような水和酸化皮膜にはケイ素換算で約0.01~0.4g/m²のケイ素化合物が介在せられるのであるが、これは、例えば水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、シリカゾル等

の水溶液又は懸濁液といったケイ酸塩含有溶液を水和酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金表面に吹き付けたりあるいは浸漬といった適宜な手段で処理することで実施できる。

尚、用いるケイ酸塩含有溶液中のケイ酸塩濃度は、例えば約0.5~10%程度、より好ましくは約0.5~5%とすることが望ましい。

そして、このケイ酸塩含有溶液による処理で大事なことは、水和酸化皮膜に介在させるケイ素化合物の量を、ケイ素換算で約0.01~0.04g/m²とすることである。

すなわち、水和酸化皮膜に介在させるケイ素化合物の量が少なすぎると、プレス加工後に厳しい環境条件下におかれた場合には、水和酸化皮膜上に設けられた塗膜が剥離しやすくなり、耐食性が悪くなり、又、水漏れの持続性も悪くなる傾向にあり、逆に、ケイ素化合物の量を多くしすぎると、水漏れの持続性の点では問題ないものの、「カビ臭」が感じられ出し、かつ、プレス加工後に厳しい環境条件下におかれた場合には水和酸化皮膜上

に設けられた塗膜が剥離しやすくなり、さらには耐食性も悪くなる傾向があったからである。

又、上記したような水和酸化皮膜にはリン換算で約0.005~0.03g/m²のリン系化合物が介在せられるのであるが、これはリン系化合物を含有する水溶液で処理し、乾燥することで容易に実施できる。

例えば、濃度が50ppm以上となるよう、望ましくは約1~20%となるようリン系化合物を脱イオン水、上水又は工業用水等の水に溶かし、かつpH2~12、望ましくはpH6~8に調整されたリン系化合物の水溶液を用いて、温度10~100°Cで、1秒~10分間、望ましくは5~20秒間浸漬、塗布又はシャワー手段等を講じることで容易に形成できる。尚、この水溶液のpH調整は、リン系化合物のpHを考慮して、適宜リン酸、クエン酸、酢酸、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、トリエタノールアミン、アンモニア等を用いて行なえば良い。

そして、上記リン系化合物を含む溶液で処理することによって水和酸化皮膜系の皮膜上に介在さ

せるリン系化合物は、耐食性及び塗膜密着性の観点から、リン換算して約0.005~0.03g/m²であることが望ましかった。すなわち、0.03g/m²以上では塗膜密着性が劣化し、プレス加工時に塗膜が剥離する。又、逆に、0.005g/m²以下では実使用後のフィンの耐食性が劣る。

尚、リン系化合物としては、例えば次亜リン酸塩、オルト亜リン酸塩、ピロリン酸塩、メタ亜リン酸塩、次リン酸塩、オルトリリン酸塩、メタリン酸塩、トリボリリン酸塩、テトラボリリン酸塩、ピロリン酸塩等の無機リン酸塩等の水溶性塩を1種又は2種以上用いることができる。

そして、リン系化合物溶液による処理に際しては、この溶液中に例えば0.1~2%といったように少量の界面活性剤を加えたもので処理すると一層好ましくなる。すなわち、水和酸化皮膜に介在させられるものがリン系化合物だけでなく、界面活性剤も介在させられていれば、リン系化合物の水和酸化皮膜への付着性が改良されてより一層望ましくなることが判明した。

そして、上記したようなケイ素化合物及びリン系化合物が介在させられた水和酸化皮膜上に親水性樹脂塗膜が設けられるのであるが、この親水性樹脂塗膜はその厚みが約0.1~0.8g/m²としておくことが大事である。

すなわち、この塗膜の厚みが薄すぎると、水漏れの持続性やプレス加工性に問題はないものの、「カビ臭」が明瞭に感じられ、又、耐食性も低下する傾向にあり、逆に、塗膜の厚みが厚すぎると、「カビ臭」や耐食性の問題はなくなるものの、水漏れの持続性が悪くなるからである。

尚、親水性樹脂塗膜は、アクリル酸エステル系、アルキッド系、アクリルアルキッド系、アクリル変性セルロース系、セルロース系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリアミノ系、ポリアミド系等の各種親水性樹脂を1~20wt%、好ましくは2~10wt%含む水溶液若しくは分散系溶液の塗料を塗布することで構成できる。

そして、このような親水性樹脂を含む塗料中に約0.1~5%程度の界面活性剤を含有させておくと、

水和酸化皮膜と親水性塗膜との密着性が向上し、又、水漏れ性及び水漏れの持続性が向上するようになることから好ましい。

又、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金の冷間圧延材を中性若しくは堿基性水溶液で処理して表面に約0.4～0.6g/m²厚の水和酸化皮膜を形成する水和酸化皮膜形成工程と、この水和酸化皮膜形成工程で形成された水和酸化皮膜をケイ酸塩含有溶液で処理して水和酸化皮膜表面にケイ素換算で約0.01～0.04g/m²のケイ素化合物を介在させるケイ酸塩含有溶液処理工程と、前記水和酸化皮膜形成工程で形成された水和酸化皮膜をリン系化合物含有溶液で処理して水和酸化皮膜表面にリン換算で約0.005～0.03g/m²のリン系化合物を介在させるリン系化合物含有溶液処理工程と、前記水和酸化皮膜形成工程を経た後にこれを調質焼純する焼純工程と、この焼純工程後において親水性樹脂塗料を塗布し、焼付乾燥後の厚みが約0.1～0.8g/m²となる塗膜を表面に設ける塗膜形成工程と、この塗膜形成工程後これに所定の成形加工

を施す成形加工工程とを有する熱交換媒体材の製造法を提供するものである。

尚、アルミニウム合金材の冷間圧延材とは、冷間圧延後に実質上の焼純が行なわれていない状態のものを意味し、例えば油の焼き付きのない表面を有しているものである。

そして、アルミニウム合金の冷間圧延材表面に水和酸化皮膜を形成する工程の前処理として、通常、中性又はアルカリ性の水溶液で脱脂処理されることが多いが、圧延油の除去ができるならば上記のような前処理の内容に限られることなく、例えば酸洗あるいは湯洗等を行なうようにしてもよい。

又、ケイ素化合物及びリン系化合物を介在させた水和酸化皮膜が設けられたアルミニウム合金を調質焼純するのであるが、この調質焼純の工程は、冷間圧延後であって、かつ、水和酸化皮膜形成後としたのは、次のような理由による。

すなわち、水和酸化皮膜形成前に調質焼純を行なうと、残油成分が焼き付き、水和酸化皮膜が良

好に形成されにくく、塗膜密着性が低下する傾向となり、そして水和酸化皮膜形成後に調質焼純してH26材、H30材又はO材としても不都合な点は起きたからである。

尚、この調質焼純の処理条件としては、熱処理温度が約200～500℃、熱処理時間が数秒～約20時間であり、目的に応じて所望の熱処理条件を設定すればよいものである。

【実施例1】

JIS1200、H18アルミニウム合金材を弱アルカリエッティング脱脂後、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(NaOCl濃度200ppm、pH10.5)中に約85℃の温度下で浸漬し、約0.6g/m²の水和酸化皮膜を形成する。

次いで、1.5%水ガラス溶液中(pH11.4)に約60℃の温度下で浸漬し、シャワー水洗工程を経てアルミニウム合金材表面にケイ素換算で約0.025g/m²のケイ素化合物を設ける。

その後、25～30℃の条件で、12%トリポリリン酸ナトリウム及び0.5%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB値14)水溶液を塗布し、

そして150℃で10秒間の熱風乾燥を行ない、リン換算で約0.015g/m²の無機リン酸塩及び非イオン系界面活性剤を水ガラス処理された水和酸化皮膜表面に介在させる。

そして、これを260℃の大気炉中で加热焼純してH26材相当のものにする。

その後該アルミニウム合金薄板表面に、非イオン及びアニオン系の界面活性剤を含有したポリアミド系水性塗料(日本ペイント株式会社製、商品名N.P.アルコート112、樹脂固形分20%)を約3g/m²ロールコートにより塗布し、230℃、60秒間加熱乾燥して、塗布量0.6g/m²の塗膜を該アルミニウム合金薄板表面に付与した。

然る後、このアレコートフィン材をドローブレス加工してフィンを形成した。

そして、80℃のトリクロルエチレン溶剤にて1分間脱脂後、これを組み立てて熱交換器とした。

【実施例2】

実施例1における弱アルカリエッティング脱脂後のアルミニウム合金材を水洗した後、トリエタノ

・ ールアミン1.5%を含有するpH10.0の水溶液中に90℃の温度下に浸漬してペーマイト処理を行ない、アルミニウム合金材表面に約 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 厚の水和酸化皮膜を形成し、その後これをpH12.8に調整した10%水ガラス溶液中に約85℃の温度下で浸漬し、その後シャワー水洗を行ない、表面にケイ素換算で約 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ のケイ素化合物を介在させ、その後25~30℃の温度下で濃度15%のトリポリリン酸ナトリウム水溶液を塗布し、そして150℃で10秒間の熱風乾燥を行ない、リン換算で約 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ の無機リン酸塩を水ガラス処理された水和酸化皮膜表面に介在させる。

そして、これを260℃の大気炉中で加熱焼純して#26材相当のものにする。

その後、該アルミニウム合金薄板表面に、アクリル変性セルロース系水性塗料(日本ペイント株式会社製、商品名NPアルコート150、樹脂固形分15%)を約 $8\text{g}/\text{m}^2$ ロールコートにより塗布し、230℃、62秒間加熱乾燥して、塗膜量 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ の塗膜を該アルミニウム合金薄板表面に付与した。

然る後、このプレコートフィン材をドローレスプレス加工してフィンを形成した。

そして、80℃のトリクロルエチレン溶剤にて1分間脱脂後、これを組み立てて熱交換器とした。

【比較例1】

実施例1において、ポリアミド系水性塗料の乾燥後の塗膜量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ とする以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【比較例2】

実施例1において、ポリアミド系水性塗料の乾燥後の塗膜量を約 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ とする以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【比較例3】

実施例1において、水和酸化皮膜量を $0.9\text{g}/\text{m}^2$ とする以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【比較例4】

実施例1において、水和酸化皮膜量を約 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ とする以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【比較例5】

実施例1において、水和酸化皮膜表面上にケイ素化合物を介在させないこと以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【比較例6】

実施例1において、水和酸化皮膜表面上のケイ素化合物をケイ素換算で約 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ とする以外は、すべて同様な工程を経て熱交換器とした。

【特性】

上記のようにして得られた各例の熱交換器について、初期水濡れ性(風速 1m/sec 、30℃、60%RH中での通風抵抗乾湿比)、水濡れ持続性(流水中に500時間浸漬後のフィン表面の水濡れ性)、いわゆる「カビ臭」等の異臭の有無、耐食性(JIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験において、1000時間後の孔食発生の有無)及びフィンへのプレス加工性(フィン材をプレス加工した後のフィン表面の水和酸化皮膜及び塗膜の状態)を調べたので、その結果を表に示す。

表

	初期水濡れ性 (乾湿比)	水濡れ持続性 (乾湿比)	異 員	耐食性	アレス加工性
実施例 1	1.02	1.07	無	孔食無	良 好
実施例 2	1.03	1.05	無	孔食無	良 好
比較例 1	1.03	1.06	有	孔食少々有	良 好
比較例 2	1.03	1.35	無	孔食無	アレス金型に 塗膜が焼付く
比較例 3	1.03	1.08	少々有	孔食少々有	水和酸化皮膜 表面クラック
比較例 4	-	-	-	-	水和酸化皮膜 及び塗膜剥離
比較例 5	1.03	1.30	無	孔食少々有	塗膜剥離 少々有
比較例 6	1.03	1.08	少々有	孔食少々有	塗膜剥離 少々有

$$\text{*乾湿比} = \frac{\text{フィン表面の温潤時の通風抵抗} (\text{mmHg})}{\text{フィン表面の乾燥時の通風抵抗} (\text{mmHg})}$$

これによれば、実施例のものにあっては、乾湿比がいずれも1~1.2の範囲内の値を示していることから、水濡れ性及び水濡れ持続性に優れており、熱交換効率は優秀であることが窺える。

又、いわゆる「カビ臭」といった異臭も認められない。このことは家庭に用いられているクーラー等にあっては、これがカビ発生源となりにくいことを意味し、健康に悪影響を及ぼさないようになる。特に、湿気が逃げにくい鉄筋コンクリート製の家庭が増えている今日にあっては、カビをアルゲンとする喘息患者が増えているが、このようなカビが発生しにくいことは極めて意義あることである。

又、耐食性及びアレス加工性においても極めて優れている。

これに対して、水和酸化皮膜上に設けた塗膜が約0.04g/m²といったように厚すぎる場合には、比較例1で示されるように、水濡れ性やアレス加工性は良好なるも、「カビ臭」が認められたり、又、耐食性にも劣る等の欠点がある。

又、逆に、水和酸化皮膜上に設けた塗膜が1g/m²といったように厚すぎる場合には、比較例2で示されるように、「カビ臭」は認められず、かつ、耐食性は良いものの、乾湿比が1.35といったように大きく、水濡れ持続性は悪い欠点がある。

すなわち、比較例1,2と本実施例とを比べると、比較例のものでは、水濡れ持続性を良くした場合には「カビ臭」が認められ、「カビ臭」を除去するようにした場合には水濡れ持続性が悪くなるといったようにどちらかの欠点が現出しているのに対し、本実施例のものでは、いずれの特性も良くなっている。

又、水和酸化皮膜の厚みを約0.9g/m²といったように厚くした場合には、比較例3で示されるように、水濡れ性は良くなるものの、「カビ臭」が感じられ出し、かつ、耐食性も低下し、さらにはアレス加工性も悪くなる。

又、逆に、水和酸化皮膜の厚みを約0.3g/m²といったように薄くしすぎると、この場合にはアレス加工によってアルミニウム合金表面に設けた水

和酸化皮膜や塗膜が剥離してしまい、実用上扱いられなくなる。

すなわち、比較例3,4と本実施例とを比べると、比較例3のものでは、水濡れ性が良くても、「カビ臭」が感じられ出しており、比較例1の場合と同様に欠点は解決されていないのに対し、本実施例のものではいずれの特性も良いのである。

又、水和酸化皮膜表面にケイ素化合物を介在させなかった場合には、比較例5で示されるように、「カビ臭」は認められないものの、水濡れ持続性が悪く、かつ耐食性並びにアレス加工性も良くない。

又、逆に、水和酸化皮膜表面にケイ素化合物を介在させる量が多くなりすぎると、比較例6で示されるように、水濡れ性は良くなるものの、「カビ臭」が感じられ出すといった欠点がある。

すなわち、この場合にあっても、比較例1,2の場合と同様水濡れ性を良くした場合には「カビ臭」が認められ、逆に「カビ臭」を除去するようにした場合には水濡れ性が悪くなるといったようにどちらかの欠点が現出するのに対し、本実施例のもの

ではいずれの特性も良い。

特許出願人 三菱アルミニウム株式会社
代理人 宇高克己